

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 août 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/065803 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A01N 25/02**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00376

(22) Date de dépôt international : 6 février 2003 (06.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/01513 6 février 2002 (06.02.2002) FR  
02/04467 9 avril 2002 (09.04.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PII, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BRA-MATI, Valerio** [IT/IT]; via Nuvolari 12/32, I-20020 ARESE (IT). **CHIOVATO, Alessandro** [IT/FR]; 9-11 avenue Ledru-Rollin, F-75012 PARIS (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataires : **DELENNE, Marc** etc.; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(54) Title: USE OF A SOLVENT/ANTIFOAM SUBSTANCE MIXTURE IN AQUEOUS FORMULATIONS AND RESULTING FORMULATIONS

(54) Titre : UTILISATION D'UN MELANGE SOLVANT / SUBSTANCE ANTIMOUSSE DANS DES FORMULATIONS AQUEUSES ET FORMULATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use in an aqueous formulation, of a mixture comprising at least a solvent and at least a substance having antifoam properties in aqueous medium, the weight ratio solvent/antifoam substance ranging between 99.95/0.05 and 90/10; said solvent being selected among those for which all or part of the range of said weight ratio, the mixture is homogeneous and among those for which the aqueous formulation comprising 0.01 to 5 wt. % of mixture is homogeneous. The invention also concerns the aqueous formulations comprising said mixture.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet l'utilisation dans une formulation aqueuse, d'un mélange comprenant au moins un solvant et au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux; le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99, 95/0,05 et 90/10; ledit solvant étant choisi parmi ceux pour lesquels dans tout ou partie de la gamme de rapport pondéral précité, le mélange est homogène et parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène. L'invention a de même pour objet les formulations aqueuses comprenant ledit mélange.



WO 03/065803 A2

## UTILISATION D'UN MELANGE SOLVANT / SUBSTANCE ANTIMOUSSE DANS DES FORMULATIONS AQUEUSES ET FORMULATIONS

5           La présente invention a pour objet l'utilisation d'un mélange comprenant un solvant et une substance ayant des propriétés antimousse dans des formulations aqueuses.

          Dans de nombreux domaines mettant en œuvre des formulations aqueuses, il est nécessaire de contrôler le niveau de mousse produit, voire d'en éviter l'apparition, et  
10       cela est d'autant plus critique que les formulations comprennent une teneur relativement importante de tensioactifs. Ces composés favorisent non seulement l'apparition de mousse mais encore renforce la stabilité de celle-ci.

          Il y a diverses raisons pour souhaiter atteindre un tel résultat.

          Par exemple, l'apparition d'une mousse plus ou moins stable, en quantité trop  
15       importante peut causer des difficultés lors de la fabrication et/ou du conditionnement des formulations, occasionnant une baisse de productivité à ce(s) stade(s) de production.

          La mousse peut aussi être un problème lorsqu'elle apparaît lors de l'utilisation des formulations. Dans ce cas, elle peut être la cause de débordements de cuve, de  
20       difficultés lors de l'application de la formulation avec notamment un mauvais fonctionnement des pompes mises en œuvre. La mousse peut aussi entraîner des variations incontrôlées et importantes de la viscosité de la formulation. Par ailleurs, dans le cas de formulations cimentaires utilisées dans le domaine des matériaux de construction ou de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, l'apparition de  
25       mousse peut être la cause d'une baisse des performances de la formulation, baisse de performances due à la présence de bulles d'air emprisonnées dans la formulation lors de la prise.

          Excepté les difficultés mentionnées ci-dessus, le phénomène de moussage peut s'avérer dangereux dans les applications liés au nettoyage de plates-formes. En effet,  
30       non seulement les plates-formes peuvent être rendues glissantes, mais aussi l'apparition de mousse dans le puits lui-même, lors de l'opération de nettoyage de ce dernier avant sa mise en production, a pour conséquence de diminuer la densité dans le puits (par inclusion d'air) et peut, par exemple, entraîner l'éruption incontrôlée du pétrole s'il s'agit d'un puits éruptif.

35       Afin de résoudre ces inconvénients liés à l'apparition de mousse avec certaines formulations aqueuses, on a développé l'emploi de substances ayant des propriétés antimousse. Cependant, dans beaucoup de cas, lesdites substances antimousse ne sont pas des composés solubles en milieu aqueux. Ainsi, on peut observer des

phénomènes d'incompatibilité avec la formulation, pouvant entraîner par exemple une démixion ou une précipitation, limitant de ce fait l'efficacité de telles substances.

Le document WO 00/17266 décrit un mélange antimousse comprenant 70% en poids d'un solvant et 30% en poids d'un agent antimousse. Ce mélange présente des effets bénéfiques dans le cadre d'une utilisation dans des compositions faiblement basiques pour le lavage de gaz, notamment pour l'élimination de gaz toxiques comme H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>. Ces mélanges s'avèrent intéressants entre de performance antimousse dans ces compositions. Toutefois, ils ne sont pas intéressants dans des formulations aqueuses que l'on souhaite homogènes et/ou suffisamment stables au stockage, en présence de certains composés.

Dans certains domaines comme celui des formulations aqueuses destinées au traitement des plantes, il a été mis en place l'emploi d'additifs supplémentaires introduits par l'utilisateur lors de l'utilisation de la formulation phytosanitaire (tank-mix). Plus particulièrement, de nombreuses formulations phytosanitaires se trouvent sous une forme concentrée que l'utilisateur doit diluer préalablement étape de dilution que l'on peut observer l'apparition d'une grande quantité d'une mousse à l'application sur la plante à traiter. C'est lors de cette qui est bien souvent stable. Ainsi, c'est durant cette étape que l'on propose d'introduire l'agent antimousse. Cependant, cette solution n'est pas totalement satisfaisante en ce sens qu'elle nécessite la mise en œuvre de plusieurs produits qu'il faut doser et stocker.

Par ailleurs, si ces additifs supplémentaires classiques, qui sont habituellement des silicones fluorées ou des sels métalliques d'acides gras, sont ajoutés dans la formulation aqueuse concentrée, cette dernière n'est pas homogène et l'on observe une séparation de phases durant le stockage de celle-ci.

Il reste donc toujours souhaitable de trouver des additifs que l'on pourrait incorporer dans une formulation aqueuse, que celle-ci soit sous forme concentrée ou diluée, sans observer de déstabilisation de l'ensemble, et qui auraient des propriétés anti-mousses et/ou démoussantes lors de la dilution et/ou de l'utilisation de la formulation aqueuse.

La présente invention a pour objet l'utilisation dans une formulation aqueuse, d'un mélange comprenant au moins un solvant et au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux ; le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99,95/0,05 et 90/10 ; ledit solvant étant choisi parmi ceux pour lesquels dans tout ou partie de la gamme de rapport pondéral précité, le mélange est homogène et parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène.

Un autre objet de l'invention est constitué par une formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids d'un mélange comprenant au moins un solvant et

au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux ; le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99,95/0,05 et 90/10 ; ledit solvant étant choisi parmi ceux pour lesquels dans tout ou partie de la gamme de rapport pondéral précité, le mélange est homogène et parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse  
5 comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène.

Ce mélange apporte une solution au problème de moussage apparaissant lors de la fabrication, de la dilution et de l'utilisation de la formulation. On a en effet constaté de manière totalement inattendue que l'emploi de ce type de mélange permettait de déstabiliser la mousse apparue alors que la teneur présente en agent antimousse dans  
10 la formulation est faible.

On a remarqué de manière inattendue, qu'il existait une synergie, qui peut s'observer à deux niveaux, entre le solvant et la substance antimousse associée.

Le premier niveau est celui des performances atteintes. Ainsi, dans les cas où la substance antimousse n'est pas compatible avec la formulation aqueuse, on a observé,  
15 pour des concentrations identiques (1 % en poids de la formulation), que le phénomène de démoussage ou antimousse était plus important pour des formulations aqueuses comprenant le mélange précité que pour des formulations aqueuses ne comprenant que le solvant ou que la substance antimousse. Il est précisé qu'une formulation aqueuse comprenant 1 % de substance antimousse non compatible en milieu aqueux, n'est bien  
20 sûr pas stable dans le temps. Par conséquent, si l'on dilue la formulation concentrée immédiatement après sa préparation, on observe bien l'effet antimousse. Mais cet effet ne peut être conservé au court du temps (soit après stockage) à moins de ré-homogénéiser parfaitement la formulation, ce qui représente une contrainte sérieuse qu'il n'est pas toujours possible de mettre en œuvre.

Le second niveau est celui de la teneur en substance antimousse présente dans la formulation aqueuse. Ainsi, les résultats atteints avec le mélange mis en œuvre dans le cadre de l'invention, l'ont été avec des teneurs en substance antimousse de l'ordre de 0,01 % dans la formulation, voire moins.

Enfin, la formulation comprenant le mélange selon l'invention, qu'elle soit sous  
30 forme diluée ou non, est stable au stockage contrairement à des formulations comprenant des teneurs de l'ordre de 1 % en substance antimousse.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui va suivre.

Dans ce qui va suivre, le terme "mélange" sera utilisé pour l'association du solvant  
35 et de la substance antimousse mis en œuvre dans le cadre de l'invention.

Il est précisé de plus, dans ce qui va suivre, que les termes antimousse et démoussant seront utilisés indifféremment.

Comme cela a été indiqué auparavant, le mélange mis en œuvre selon l'invention comprend au moins un solvant, et au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux, le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99,95/0,05 et 90/10. Ce rapport est de préférence compris entre 99,95/0,05 et 95/5, encore plus préférentiellement compris entre 99,95/0,05 et 98/2.

Le solvant est choisi parmi ceux pour lesquels dans tout ou partie de la gamme de rapport pondéral précité, le mélange est homogène. De plus, le solvant est choisi parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène.

Le terme homogène signifie que l'on n'observe pas de décantation ou de séparation macroscopique de phases, soit du mélange solvant / substance antimousse, soit de l'ensemble mélange / formulation aqueuse, à 20°C, une heure après leur mise en contact.

Parmi les solvants convenables, on peut citer :

- les esters d'acides mono- ou di- carboxyliques saturés ou non, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 15 atomes de carbone, comprenant éventuellement un groupement alcoxy, de préférence méthoxy, ou hydroxyle, et de monoalcool ou de polyol, saturé ou non, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 13 atomes de carbone;
  - les mono-, di- et/ou tri- ester phosphates pour lesquels le ou les radicaux, identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, portant 2 à 12 atomes de carbone ;
  - les cétones pour lesquelles les radicaux, identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, comprenant 1 à 5 atomes de carbone ;
  - les dérivés hétérocycliques comprenant au moins un azote et/ou au moins un oxygène et/ou au moins un soufre ;
  - les mono- ou poly-éthers de polyalcools ;
- seuls ou en mélange.

En ce qui concerne les esters d'acides carboxyliques, ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les esters des acides acétique, caprylique, octanoïque, décanoïque, dodécanoïque, laurique, laurooléique, seuls ou en mélanges.

Au cas où l'acide est un acide dicarboxylique, de préférence les deux fonctions carboxyliques se trouvent sous forme estérifiée.

Par ailleurs, l'alcool à partir duquel est formé l'ester, est de préférence un monoalcool.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre les produits issus de l'alcoololyse (plus particulièrement méthanololyse, éthanololyse) de triglycérides d'origine animale ou de préférence végétale. A titre d'exemples de

triglycérides convenables, on peut citer l'huile d'arachide, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco.

Pour ce qui a trait aux esters phosphates, ces derniers correspondent plus particulièrement à la formule suivante :  $(RO)_n P(=O)(OM)_{3-n}$  ; dans laquelle R, identiques ou non, représentent un radical hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en  $C_1$ - $C_{18}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$  ; n est un nombre entier compris entre 1 et 3 ; M, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, alcalino-terreux, un radical de type  $N(R')_4^+$  pour lequel les radicaux R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$ - $C_6$ , linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle.

On peut citer notamment les mono, di et tri- butylphosphates, seuls ou en mélange.

Parmi les cétones convenables, on peut mentionner l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la méthyl isobutyl cétone, seules ou en mélange.

Pour ce qui a trait aux dérivés hétérocycliques comprenant au moins un azote et/ou un oxygène et/ou un soufre, conviennent notamment la N-méthyl pyrrolidone, le tétrahydrofurane, le dioxane, etc. ; la N-méthyl pyrrolidone étant préférée.

Quant aux mono- ou poly-éthers de polyalcools, ils sont de préférence tels que la ou les parties éthers comprennent un ou plusieurs radicaux alkyles comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. Quant à la partie dérivant du polyalcool, cette dernière est de préférence du type polyéthylène glycol, A titre d'exemple, on peut utiliser le méthylidiglycol.

De préférence, le solvant employé est choisi parmi les esters d'acides mono- ou di- carboxyliques ou les dérivés hétérocycliques.

La substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux peut être choisie parmi tous les composés ayant ce type de propriétés.

Cependant, selon un premier mode de réalisation avantageux de la présente invention, ladite substance est choisie parmi les silicones.

Plus particulièrement, lesdites substances silicones peuvent comprendre, outre des atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, des atomes d'halogène ou des atomes d'azote.

Cependant, avantageusement, les substances silicones employées sont choisies parmi les celles comprenant ou constituées de motifs de formule

$R'_{3-a}R_aSiO_{1/2}$  et  $R_2SiO_{2/2}$

formules où

- $a$  est un entier de 0 à 3
- les radicaux R sont identiques ou différents et représentent

- . un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
  - . un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
  - . un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- 5 - les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent
- . un groupe OH ;
  - . un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
  - . un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
  - . un groupe acyloxy contenant de 1 à 13 atomes de carbone ;
- 10 . un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- . un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N ;
- de préférence au moins 80 % des radicaux R desdites huiles, gommes ou résines représentant un groupe méthyle.
- 15 Parmi les résines polyorganosiloxanes pouvant être mises en œuvre, on peut citer celles constituées de motifs de formules
- $$R \text{ Si } O_{3/2} \text{ (motif T) } \quad \text{et/ou} \quad SiO_2 \text{ (motif Q)}$$
- associés à des motifs de formule
- $$R'_{3-a} R_a SiO_{1/2} \text{ (motif M) et/ou } R_2SiO_{2/2} \text{ (motif D)}$$
- 20 formules dans lesquelles a, R et R' ont la définition donnée ci-dessus.
- Celles-ci sont généralement du type MQ, MDQ, TDM, TD, MT.
- A titre d'exemples de radicaux hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques R, on peut citer les groupes :
- . alkyles tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle
- 25 . alkoxyalkylène tels que  $-CH_2-CH_2-O-CH_3$  ;  $-CH_2-CH_2-O-CH_3$
- . alcényles tels que vinyle, alkyle, hexényle, décényle, décadiényle
  - . alcényloxyalkylène tels que  $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$  ;
  - $-(CH_2)_3-OCH_2-CH_2-O-CH=CH_2$
  - . aryles tels que phényle.
- 30 A titre d'exemples de groupes organiques polaires R, on peut citer les groupes :
- . hydroxyfonctionnels tels que  $-(CH_2)_3-OH$  ;  $-(CH_2)_4N(CH_2CH_2OH)_2$  ;
  - $-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)-CH_2-CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$
  - . aminofonctionnels tels que  $-(CH_2)_3-NH_2$  ;  $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2NH_2$
  - . amidofonctionnels tels que  $-(CH_2)_3-N-(COCH_3)-(CH_2)_2NH(COCH_3)$
- 35 . carboxyfonctionnels tels que  $-CH_2-CH_2-S-CH_2-COOH$ .
- A titre d'exemples de radicaux R', on peut citer les groupes :
- . alkoxy tels que méthoxy, éthoxy, octyloxy
  - . alcényloxy tels que vinyloxy, hécényloxy, isopropényloxy

- . aryloxy tels que phényloxy
- . acyloxy tels que acétoxy
- . cétiminoxy tels que  $\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$
- . aminofonctionnels tels que éthylamino, phénylamino

5 . amidofonctionnels tels que méthylacétamido.

A titre d'exemples concrets de "motifs D" on peut citer :  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  ;  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}$  ;  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$  ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$  ;  $\text{CH}_3\text{HSiO}$  ;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})\text{SiO}$ .

A titre d'exemples concrets de "motifs M", on peut citer :

10  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  ;  $(\text{OCH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)]_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{NH}-\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ .

A titre d'exemples concrets de "motifs T", on peut citer  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  ;  $(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}$  ;  $\text{HSiO}_{3/2}$ .

15 Lorsque lesdites huiles, gommes ou résines contiennent des radicaux R réactifs et/ou polaires (tels que H, vinyle, allyle, hétényle, aminoalkyles), ces derniers ne représentent généralement pas plus de 2 % du poids de l'huile ou de gomme et pas plus de 10 % du poids de la résine.

Les huiles polydiméthylsiloxanes et  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes visqueuses ainsi que les gommes polydiméthylsiloxanes, polyphénylméthylsiloxane et  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes sont des produits du commerce bien connus.

20 Les résines visqueuses polyméthylsiloxanes DT contenant de 1 à 2 % en poids de fonctions silanols sont également des produits du commerce.

Les substances silicones peuvent comprendre au moins une charge, notamment minérale. Dans ce cas, les compositions sont nommées des compounds. Les proportions substance silicone / charge vont notamment de 2 à 15, de préférence de 2 à 25 10.

La charge minérale est préférentiellement de la silice.

Il peut s'agir de silice de précipitation ou de silice de combustion, traitée ou non.

La silice de précipitation est de préférence préhydrophobée par traitement classique par un ou des composés organosiliciques. Elle peut être aussi incorporée non traitée, puis traitée (hydrophobée) in situ par un ou des composés organosiliciques. Parmi ces composés figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, les méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, les chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, les alcoxysilanes tels que le diméthylméthoxysilane. Lors de ce traitement, les silices 35 peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %.

La silice de combustion peut être utilisée non traitée. Si besoin est, on peut cependant la traiter comme la silice de précipitation.



On peut aussi utiliser en sus ou à la place des charges siliceuses d'autres charges minérales telles que quartz broyé, argiles calcinées et terres de diatomées.

Les charges minérales ont généralement une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, notamment comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g, de  
5 préférence supérieure à 70 m<sup>2</sup>/g, une dimension moyenne des particules inférieure à 0,1 micromètre (µm) et une densité apparente inférieure à 200 g/litre.

Outre la charge précédemment décrite, la substance silicone peut comprendre au moins un tensioactif, de préférence non ionique.

A titre de tensioactifs non ioniques convenables, on peut mentionner par  
10 exemple :

- les alcools gras alcoylés, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
  - les mono-, di- et tri-glycérides alcoylés ;
  - les acides gras alcoylés, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de  
15 carbone ;
  - les esters de sorbitan alcoylés, notamment les esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone ;
  - les amines grasses alcoylées, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
  - 20 - les alkylphénols alcoylés, plus particulièrement comprenant un ou deux groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone ;
  - les alkylpolyglucosides ;
- seuls ou en mélanges.

Si le tensioactif est présent, sa teneur est avantageusement de 5 à 10 % en poids  
25 par rapport au poids de la substance silicone et le cas échéant de charge.

Selon un second mode de réalisation de la présente invention, la substance ayant des propriétés antimousse est choisie parmi les acides perfluoroalkyl phosphoniques, les acides perfluoroalkyl phosphiniques, les acides perfluoroalkyl phosphoriques, ou leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium.

30 Plus particulièrement, les radicaux alkyles comprennent 6 à 18 atomes de carbone.

Les sels peuvent être des sels de métaux alcalins, comme le sodium, le potassium, mais aussi d'ammonium de formule NR<sub>4</sub><sup>+</sup> ; formule dans laquelle R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle  
35 comprenant 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle ou amine, éventuellement éthoxylé.

Ces produits sont connus de l'homme du métier et sont notamment décrits dans le brevet US 5 332 714.

Selon l'invention, le rapport pondéral solvant / substance est compris entre 99,95/0,05 et 90/10, de préférence entre 99,8/0,2 et 98/2.

Par ailleurs, la formulation aqueuse comprend 0,01 à 5 % en poids de mélange (solvant / substance), de préférence 0,1 à 2 % en poids de la formulation aqueuse.

5 Il est à noter que selon les domaines d'application, les formulations aqueuses peuvent être mises en œuvre soit telle quelle, soit après dilution.

Les formulations aqueuses comprenant le mélange décrit auparavant peuvent avoir de nombreuses applications.

10 Ainsi, ces formulations être utilisées dans le domaine de l'exploitation de gisement pétroliers ou de gaz, en tant que fluide de cimentation, que fluide de forage, voire de fluide de fracturation.

Les fluides de forage sont classiquement des fluides dont les propriétés rhéologiques sont de type rhéofluidifiant.

15 Généralement, les fluides comprennent des polysaccharides comme les galactomannanes, tels que le guar ; la gomme xanthane naturelle ou modifiée chimiquement (désacétylée et / ou dépyruvillée partiellement ou totalement) ou encore la gomme xanthane obtenue après modification génétique de la souche qui la produit.

La teneur en polysaccharide est habituellement comprise entre 0,01 et 2 % en poids par rapport au poids total du fluide de forage.

20 Le fluide de forage comprend de plus des sels solubles ou au moins partiellement solubles dans le fluide, d'acides minéraux et éventuellement organiques.

Parmi les sels d'acides minéraux, on peut citer les halogénures de métaux alcalin ou alcalino-terreux, tels que le chlorure, le bromure de sodium, de potassium ou de magnésium. On peut de même utiliser les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les 25 silicates, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange.

Parmi les sels d'acides organiques, on peut mentionner tout spécialement les formiates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

30 Il est de même possible de mettre en œuvre un sel choisi parmi les silicates, de préférence ceux pour lesquels le rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  est voisin de 1/2, éventuellement associés aux sels mentionnés ci-dessus.

La teneur en sel est plus particulièrement comprise entre 5000 et 110000 ppm.

Le fluide de forage peut aussi comprendre un réducteur de filtrat ou de contrôle de filtrat.

35 A titre d'exemples de ce type de composés, on peut citer les composés cellulosiques (notamment les carboxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses), les polyacrylamides, les polyacrylates de haut poids moléculaire, les succinoglycanes, l'amidon natif ou ses dérivés, le charbon.

La quantité de réducteur de filtrat dépend fortement de la nature des roches traversées tout en restant non pénalisante car ces composés ont pour la plupart un profil rhéologique newtonien. A titre indicatif, la quantité de réducteur de filtrat est inférieure ou égale à 1% par rapport au poids total du fluide.

- 5 Les fluides de forage peuvent comprendre aussi des agents fluidifiants ou dispersants, comme les polyphosphates, les tannins, les lignosulfonates, les dérivés de lignine, les tourbes et lignites, les polynaphtalène sulfonates, seuls ou en mélange.

La quantité d'agent fluidifiant ou dispersant est variable mais reste généralement inférieure ou égale à 1% par rapport au poids total du fluide.

- 10 Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre en outre un capteur d'oxygène afin d'éviter toute dégradation de certains additifs. Par exemple, les hydroxylamines, l'hydrazine, les sulfites, les bisulfites, les hydrosulfites, les borohydrures, sont des capteurs d'oxygène convenables.

Généralement la teneur en additif de ce type est inférieure ou égale à 0,25%.

- 15 Le fluide de forage peut plus comprendre un composé alourdissant et/ou au moins un colloïde minéral.

- 20 Les éléments alourdissants contribuent à maintenir une pression hydrostatique suffisante dans le puits et à maintenir en suspension les roches entraînées lors de l'opération de forage. De tels composés sont classiquement choisis parmi les sels solubles précédemment cités et les sels peu ou très peu solubles, comme les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, du type du sulfate de baryum, du carbonate de calcium. On peut de même utiliser des bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc tels que le bromure de potassium, le bromure de zinc.

- 25 Les colloïdes minéraux, qui sont des composés substantiellement insolubles dans les conditions d'utilisation du fluide, sont des agents modifiant la rhéologie du milieu et permettant de maintenir les déblais en suspension dans ce dernier. L'attapulгите, la baryte, la bentonite, seules ou en mélange, en sont les exemples les plus courants.

- 30 D'autres additifs peuvent être utilisés comme des sels minéraux favorisant la précipitation d'ions divalents, des composés limitant le gonflement des argiles, des agents de transfert de radicaux libres, des biocides, des agents anti-corrosion, etc.

En ce qui concerne les fluides de cimentation employés pour la cimentation de puits, ces derniers comprennent un liant hydraulique

- 35 Les composés susceptibles de réagir et durcir lorsqu'ils sont en présence d'eau peuvent être utilisés, sont classiquement des composés à base de silicium, d'aluminium, de calcium, d'oxygène et/ou de soufre. Par exemple, les composés à base de silicate de calcium (ciment de Portland), de pouzzolane, de gypse, les liants hydrauliques à haute teneur en aluminium, les liants hydrauliques à base de phosphate et les liants hydrauliques à base de silicate de calcium, sont préférés.

Notons que le fluide de cimentation peut comprendre les additifs classiques dans le domaine, comme par exemple des agents réducteurs de filtrat, des agents retardateurs ou accélérateurs de prise, des agents dispersants, des modificateurs de rhéologie, des agents épaississants, des agents entraîneurs d'air, des agents empêchant la migration des gaz, etc.

Habituellement, la teneur totale en ces additifs, lorsqu'ils sont présents, ne dépasse pas 30 % en poids du liant hydraulique.

Le fluide de cimentation peut en outre comprendre des charges. A titre d'exemples non limitatifs de charges minérales susceptibles d'être utilisées, on peut citer le carbonate de calcium, les cendres volantes, la silice, la fumée de silice, les argiles (kaolin, métakaolin, bentonite, sépiolite, wollastonite), le mica, le feldspath, le silicate, le verre, le dioxyde de titane, d'aluminium, la magnésie.

En tant que charge organique, on peut notamment utiliser le polystyrène expansé.

La taille moyenne de charges minérales, de manière avantageuse, est inférieure ou égale à 120  $\mu\text{m}$ . préférentiellement inférieure ou égale à 80  $\mu\text{m}$ .

La teneur des charges dans le ciment, lorsqu'elles sont présentes, varie selon les applications ultérieures auxquelles on destine le ciment. De même, selon que l'on souhaite densifier ou alléger ce dernier, on peut mettre en œuvre des charges minérales ou organiques.

Là encore, sans intention de s'y limiter, la teneur en charges représente au maximum le même poids que le liant hydraulique.

Il est à noter que le fluide de cimentation peut comprendre des fibres renforçantes, longues ou courtes. Ces fibres peuvent être soit métalliques, soit polymériques. De manière avantageuse, les fibres polymériques sont des fibres de polyamide, d'alcool polyvinylique, de polyéthylène, de polypropylène, etc. La taille des fibres renforçantes peut varier dans un large domaine. A titre d'exemple, la taille peut varier entre quelques dixièmes de millimètre à plusieurs dizaines de millimètre.

Quant à la teneur du fluide en ces fibres, elle peut être facilement évaluée par l'homme du métier. Elle est habituellement inférieure ou égale à 10 % par rapport au liant hydraulique.

Les compositions de ciments, mortier, béton, etc. destinées à l'industrie des matériaux de construction peuvent de même comprendre le mélange selon l'invention.

De telles compositions sont du même type que celles qui viennent d'être décrites ci-dessus, dans le cadre de la cimentation des puits.

Elles peuvent aussi comprendre des éléments granulaires qui sont habituellement choisis parmi le sable, le dioxyde de silicium, de titane, l'alumine, le talc, le mica, le (méta)kaolin, la bentonite, le clinker, la vermiculite, la perlite, la cellulose, le laitier. Il

peut s'agir de produits de synthèse, cristallisés ou amorphes, obtenus par exemple par broyage, et tamisage à la taille désirée.

On peut utiliser également de la silice broyée, de la silice pyrogénée, des cendres volantes.

- 5        La répartition granulométrique des éléments granulaires peut varier largement en fonction de l'application envisagée. La taille des éléments granulaires peut varier par exemple entre 1 et 500  $\mu\text{m}$ .

Selon une autre possibilité, les formulations aqueuses comprenant le mélange, peuvent être utilisées dans l'industrie papetière.

- 10       Elles peuvent notamment être utilisées comme bain de couchage du papier

Les formulations comprennent des charges de type pigments. Il peut s'agir de pigments minéraux comme le kaolin, le satin blanc, le talc, le carbonate de calcium, l'oxyde de titane, entre autres, ou encore de pigments plastiques.

- 15       La formulation comprend de plus des liants, que ceux-ci soient de type naturels, comme les amidons, ou synthétiques, comme les latex.

- 20       Généralement les latex sont obtenus à partir de monomères insaturés comme les monomères vinyliques, acryliques, vinylaromatiques, d'esters vinyliques, d'alkylesters d'acides insaturés, d'esters d'acides carboxyliques insaturés, de chlorure de vinyle, de chlorure de vinylidène et/ou de diènes. Parmi les latex convenables, on peut citer les latex styrène/butadiène, styrène/acrylate, styrène/butadiène/acrylate, etc.

Habituellement, les liants sont présents à raison de 5 à 25 parties en poids pour 100 parties en poids de pigments.

- 25       Les formulations peuvent de même comprendre un agent azurant optique, à une teneur de 0,1 à 0,7 parties en poids, associé de préférence à un support d'azurant optique comme l'alcool polyvinylique avec une teneur habituellement comprise entre 0,2 et 2 parties en poids.

- 30       Les formulations comprennent de préférence un agent épaississant. De tels composés permettent de contrôler la rhéologie de la formulation. Il peut s'agir de copolymères alcali-solubles comprenant une association de plusieurs monomères comme des composés éthyléniquement insaturés carboxylés, des monomères vinyliques non ioniques et des monomères et des monomères amphiphiles non ioniques éthyléniquement insaturés.

Les formulations peuvent aussi comprendre des agents glissants comme le stéarate de calcium, ainsi que des agents insolubilisants.

- 35       De manière habituelle, la teneur en matière sèche de la formulation est de 60 à 75% en poids.

Selon certaines applications, les compositions pour bain de couchage peuvent aussi comprendre des résines comme des résines époxy, se présentant sous la forme d'émulsion.

5 Ces résines peuvent notamment être choisies parmi les résines époxy aromatique du type des Novolak, les résines époxy du type bisphénol-A.

Les émulsions comprennent en outre un tensioactif non ionique, comme les oxydes de polyéthylènes et/ou de polypropylène, les éthers alkylaromatiques de polyéthylène et/ou de polypropylène glycol, les dérivés de polyoxyalkylène de l'hexitol incluant les sorbitans et les mannitans.

10 Le mélange selon l'invention peut de même être utilisé dans des formulations destinées à faire des composés laminés, formulations dans lesquelles sont présentes des résines mélamine-formol ou encore urée-formol ; ainsi que dans des formulations pour composition adhésives.

15 Les formulations aqueuses comprenant le mélange solvant / substance peuvent de même être utilisées dans le domaine de la déformation ou la transformation de métaux, comme notamment les opérations de tréfilage, de laminage, pour la déformation, et les travaux de coupe pour la transformation.

20 Les formulations aqueuses classiquement mises en œuvre se présentent sous une forme concentrée que l'utilisateur dilue avant de mettre en œuvre le travail du métal.

Le mélange solvant / substance peut être utilisé dans les formulations aqueuses de ce type.

25 Parmi les produits susceptibles d'entrer dans la composition de telles formulations, figurent les acides carboxyliques, saturés ou non, comprenant au moins 5 atomes de carbone. Plus particulièrement, ces acides sont choisis parmi les acides mono- ou polycarboxyliques, saturés ou non, comprenant 5 à 40 atomes de carbone. A titre d'exemples, on peut citer les acides palmitique, béhénique, stéarique, palmitoléique, oléique, pétrosélénique, érucique, linoléique, linolénique, ricinoléique, seuls ou en mélanges.

30 Ledit acide peut éventuellement se trouver sous une forme neutralisée par une base minérale (hydroxydes, hydroxycarbonates, (bi)carbonates, etc. de métal alcalin, l'ammoniaque) ou organique (les amines primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement substituées par un ou plusieurs radicaux OH, ou alcoxylé)

35 Les formulations peuvent de même comprendre des esters phosphates acides, présentant au moins un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, contenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement polyalcoxylé (polyoxyéthyléné et/ou polyoxypropyléné).

Les formulations peuvent comprendre le cas échéant un tensioactif non ionique, à raison de 5 % maximum par rapport au poids total de la formulation après dilution, comme les alkylphénols polyalcoylés, les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyalcoylés, les triglycérides polyalcoylés, etc.).

5 Les formulations aqueuses peuvent de plus être mises en œuvre dans le domaine du nettoyage et/ou dégraissage de surfaces. Par nettoyage de surfaces, on entend aussi bien le nettoyage de textiles (lessives) que les nettoyage de surfaces dures, notamment la vaisselle, les surfaces domestiques, et les surfaces industrielles. Les formulations pour le nettoyage de surfaces textiles peuvent être des lessives pour le  
10 lavage à la main ou en machine. Les formulation pour le nettoyage de la vaisselle peuvent être des produit pour la vaisselle à la main ou en machine. Dans ces formulations, on souhaite souvent contrôler le moussage. Par ailleurs on note un fort intérêt pour les formulations homogènes, voire transparentes.

Les formulations aqueuses de dégraissage des tôles métalliques, sont de  
15 préférence des formulations alcalines.

A titre indicatif, la teneur en mélange lors de l'utilisation de ces formulations, qui se trouvent sous une forme diluée, est de l'ordre de 0,01 à 5g/l.

Elles comprennent en outre :

- de l'ordre de 0 à 2%, généralement de 0,01 à 1% en poids (dans la formulation  
20 aqueuse) d'au moins un agent tensioactif détergent anionique ou non-ionique tel que les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)benzène sulfonates, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)sulfates, les alkylphénols éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,

- de l'ordre de 5 à 20% en poids (dans la formulation aqueuse) d'au moins un  
25 électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates,

- d'autres agents hydrotropes, tels que les alccols et les glycols,

- de l'ordre de 5 à 25% en poids (dans la formulation aqueuse) d'au moins un  
30 agent séquestrant tel que l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediamine tétraacétique, l'acide éthylènediamine tétraméthylphosphonique, l'acide nitrilotriméthylène phosphonique ou leurs sels,

- des agents tampons tels que les alcalnolamines, l'éthylènediamine...

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, et plus particulièrement du dégraissage des plates-formes, les formulations aqueuses comprennent de l'ordre de  
35 0,005 à 0,05g/l, de préférence de l'ordre de 0,015 à 0,025g/l de la formulation (après dilution) en mélange.

Les compositions aqueuses mises en œuvre pour le dégraissage des plates-formes pétrolières peuvent comprendre, outre le mélange solvant / substance :

- de l'ordre de 0 à 2%, généralement de 0,01 à 1% en poids (dans la formulation aqueuse) d'au moins un agent tensioactif détergent anionique ou non-ionique tel que les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)benzène sulfonates, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)sulfates, les alkylphénols éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,

- de l'ordre de 5 à 20% en poids (dans la formulation aqueuse) d'au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates,

- d'autres agents hydrotropes, tels que les alcools et les glycols,

- au moins un agent contrôlant le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins,

- des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total du fluide aqueux, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux.

Les formulations aqueuses mises en œuvre pour le nettoyage des puits de pétrole comprennent, outre le mélange :

- 3 à 40 % en poids du milieu aqueux de tensioactifs anioniques (alkylesters sulfonates, alkylsulfates, sels d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, saturés ou non, alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates, etc.), de tensioactifs non ioniques (alkylphénols polyoxyalkylénés, alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés, produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, etc.) ;

- un agent permettant d'ajuster le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux,

- des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total du fluide aqueux, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux,

- si nécessaire, des agents alourdissants de manière à maintenir une pression hydrostatique satisfaisante dans le puits. On pourra se reporter à la liste donnée dans le cadre de la description des éléments constitutifs des fluides de forage ;

- des hydrocolloïdes comme les polysaccharides d'origine végétale, tels que les polygalactomannanes et leur dérivés, comme le guar, l'hydroxypropylguar ; la cellulose et ses dérivés, les amidons et ses dérivés ; les polysaccharides d'origine bactérienne comme la gomme xanthane ou des dérivés désacétylés.

Les formulations aqueuses peuvent aussi être utilisées dans le domaine des peintures à base aqueuse, ou revêtements.

Les peintures, outre le mélange selon l'invention, comprennent en général un liant et au moins un composant supplémentaire choisi parmi les charges, les pigments, les



tensioactifs, les agents épaississants, les antioxydants, les liants naturels, les agents dispersants, les biocides, etc...

Habituellement les liants sont des latex préparés à partir de monomères éthyléniques insaturés.

5 Parmi les monomères appropriés, on peut citer tout spécialement le styrène, le butadiène, les esters acryliques et les nitriles vinyliques.

Il est de même possible d'inclure lors de la préparation desdits latex des monomères éthyléniques insaturés ayant un caractère réticulable tels que le (meth)acrylate de glycidyle ou les silanes vinyliques et acryliques. S'ils sont présents,  
10 leur teneur ne dépasse généralement pas 0,1 à 5 % des monomères éthyléniques insaturés mentionnés auparavant.

La granulométrie des latex est plus particulièrement comprise entre 100 et 500 nm.

15 De plus, il est possible de combiner le latex à un nanolatex dont la taille est comprise 5 et 40 nm.

Ces nanolatex peuvent être des homopolymères ou les copolymères contenant des motifs dérivés de monomères vinyliques, acryliques, vinylaromatiques, d'esters vinyliques, d'alkylesters d'acides insaturés, d'esters d'acides carboxyliques insaturés, de chlorure de vinyle, de chlorure de vinylidène et/ou de diènes.

20 Par ailleurs, le liant latex est de préférence neutralisé par une base (par exemple ammoniacque ou amine).

La composition comprend de plus des pigments tels que les dioxydes de zinc, de titane, des sulfures de zinc, des oxydes de fer, des molybdates ou chromates, etc.

25 Elle peut de même comprendre du carbonate de calcium, du talc, de la baryte, de la silice, du mica, des terres de diatomées, etc.

La teneur en ces composés est déterminée de manière classique dans le domaine, de manière à obtenir à la fois de bonnes propriétés de couverture et de bonnes propriétés mécaniques. A titre indicatif, leur teneur varie entre 10 et 50 % en volume.

30 Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, les formulations aqueuses peuvent être destinées au traitement des plantes.

Avantageusement, les formulations se trouvent sous la forme de solutions concentrées.

35 Elles comprennent par ailleurs au moins une matière active phytosanitaire, soluble et stable (c'est-à-dire ne s'hydrolysant pas de manière substantielle) en milieu aqueux, à la concentration choisie.

A titre d'exemple, la concentration en matière(s) active(s) dans la formulation est inférieure ou égale à 540 g/l exprimée par rapport à la matière active, plus

particulièrement comprise entre 100 et 540 g/l, de préférence entre 100 et 500 g/l. Il est à noter que lorsque la matière active se présente sous forme salifiée, les gammes qui viennent d'être indiquées sont exprimées par rapport à la matière active sous forme non salifiée.

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les matières actives phytosanitaires sont choisies parmi les pesticides hydrophiles, et plus spécialement les herbicides, mais aussi les éléments nutritifs hydrophiles favorisant la croissance et le développement des plantes.

De préférence, lesdites matières actives se trouvent sous la forme de sels  
10 organiques ou inorganiques.

Parmi les matières actives convenables, on peut notamment citer les matières actives herbicides suivantes sous la forme de sels organiques ou inorganiques : les dérivés aminophosphates ou aminophosphonates, Acifluorfen, Asulam, Bentazon, Bialaphos, Bispyribac, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-Db,  
15 Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Difenzoquat, Diquat, Endothall, Fenac, Fomesafen, Fosamine, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsonic Acid, Naptalam, Paraquat, Picloram, Sulfamic Acid, seuls ou en mélange.

De préférence, la matière active est choisie parmi les dérivés aminophosphates ou aminophosphonates, sous la forme de sels organiques ou inorganiques, comme le  
20 glyphosate, le sulphosate, le glufosinate, sous la forme de sels organiques ou inorganiques.

Par glyphosate, on désigne plus particulièrement la N-phosphonométhylglycine ainsi que tout dérivé de celle-ci conduisant en solution aqueuse à des anions glyphosate.

25 A titre de sels convenables, on peut plus particulièrement citer les sels de métaux alcalins comme le sodium ou le potassium ; les sels d'ammonium, de type  $N(R)_4^+$  pour lequel les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ; ou encore les sels de sulfonium ; lesdits sels  
30 étant présents seuls ou en combinaison.

Parmi les sels d'ammonium on peut citer tout particulièrement, les amines secondaires ou primaires comme l'isopropylamine, la diméthylamine ou les diamines comme l'éthylènediamine ; les amines portant un groupement hydroxyle comme la monoéthanolamine. Quant aux sels de sulfonium, le triméthylsulfonium convient  
35 parfaitement.

En tant que dérivés préférés du glyphosate on peut citer notamment le sel d'isopropylamine et le sel de triméthylsulfonium.

En ce qui concerne les éléments nutritifs, il s'agit de préférence de sels métalliques comme les sels de zinc, de fer, et de préférence de manganèse. Ces sels sont utilisés sous forme de chélates de type E.D.T.A. par exemple ou de sulfates.

5 Selon une variante de l'invention, la formulation phytosanitaire comprend au moins un activateur biologique de la matière active phytosanitaire.

A titre d'exemples d'activateurs biologiques, on peut citer notamment les amines polyalcoylées (plus spécialement comprenant au moins un radical hydrocarboné présentant de 4 à 30 atomes de carbone) et notamment polyéthoxylées ; les amidoamines polyalcoylées (par exemple polyéthoxylées ou polyéthoxylées /  
10 polypropoxylées). Conviennent aussi les mono- et di- esters phosphates polyalcoylés (par exemple polyéthoxylés ou polyéthoxylés / polypropoxylés) d'alcools hydrocarbonés aliphatiques, linéaires ou non, saturés ou non, comprenant plus particulièrement 4 à 30 atomes de carbone, ou d'alcools aromatiques (plus particulièrement ceux pour lesquels le noyau aromatique comprend 6 atomes de carbone) comprenant éventuellement un  
15 ou plusieurs substituants sur le noyau aromatique, choisis parmi les radicaux alkyle, alcényle, comprenant jusqu'à 30 atomes de carbone, ou choisis parmi les radicaux alkylaryle pour lesquels la partie alkyle, linéaire ou non, comprend 1 à 10 atomes de carbone et la partie aryle comprend 6 atomes de carbone ; le contre-ion est généralement choisi parmi les métaux alcalins, comme le sodium, le potassium, les ions  
20 ammonium de type  $\text{NR}_4^+$  avec R, identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle.

Parmi les activateurs biologiques envisageables, on peut encore mentionner des sels minéraux solubles dans la phase aqueuse, comme par exemple les sels de métaux  
25 alcalins, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium des composés choisis parmi les carbonates ; les bicarbonates ; les halogénures, tels que les chlorures, les fluorures ; les nitrates, les phosphates ; les hydrogénophosphates ; les sulfates ; les bisulfates ; les bisulfites, seuls ou en mélange.

Les activateurs qui viennent d'être mentionnés peuvent être utilisés seuls ou en  
30 mélanges.

Il est à noter de plus que la quantité d'activateur biologique représente généralement 10 à 70 % en poids par rapport à la ou les matières actives phytosanitaires, de préférence entre 20 et 60 % en poids.

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué par une formulation aqueuse  
35 comprenant de 0,01 à 5 % en poids d'un mélange comprenant au moins un solvant et au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux ; le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99,95/0,05 et 90/10 ; ledit solvant étant choisi parmi ceux pour lesquels dans tout ou partie de la gamme de rapport pondéral

précité, le mélange est homogène et parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène.

5 Ce qui a été détaillé précédemment relativement à la nature des divers éléments constitutifs du mélange ainsi que leurs teneurs, reste valable et ne sera pas à nouveau décrit.

En outre, les formulations comprennent les additifs usuels, selon les domaines dans lesquels elles sont employées. Là encore, on pourra se reporter aux passages adéquats de la description.

10 Les formulations sont bien évidemment obtenues en effectuant un mélange des éléments qui les composent.

Un exemple concret mais non limitatif de l'invention va maintenant être présenté.

#### EXEMPLE

15

On prépare une formulation phytosanitaire comprenant du glyphosate sous la forme d'un sel d'isopropylamine, et dont la concentration en glyphosate est de 360 g/l exprimée en équivalent acide, par mélange sous agitation des composés suivants :

* sel d'isopropylamine de glyphosate	360g/l exprimé en glyphosate sous forme acide
* amine de suif (tallow amine) comprenant 15 OE	170 g/l
* eau	qsp 1 litre

20

Dans l'essai témoin, on effectue le test de mousse sur la formulation décrite ci-dessus, sans ajout d'agent anti-mousse / dé moussant.

25 L'essai selon l'invention est une formulation telle que décrite ci-dessus comprenant 1 % d'un mélange pondéral 99/1 respectivement de Phytorob® 810.01 (comprenant un mélange d'esters méthyliques en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> et commercialisé par la société Novance) et de Rhodorsil® 481 (commercialisé par la société Rhodia Chimie). La formulation obtenue est limpide et stable au stockage. Un tel mélange est notamment commercialisé par la société Rhodia sous la dénomination Geronol CF/AR.

30

Le test de mousse (CIPAC MT 47, persistance de mousse, Cipac Handbook F page 152) est le suivant :

On ajoute 0,5 ml de la composition à tester dans un cylindre gradué avec 50 ml d'eau (eau Cipac D) ;

On bouche l'éprouvette et l'on effectue 30 retournements complets, en laissant à chaque retournement la bulle d'air remonter en partie supérieure.

On débouche l'éprouvette et l'on mesure le volume de mousse à 10 secondes, 1 minute, 3 minutes et 12 minutes.

5

Le tableau ci-dessous indique le volume de mousse en ml pour chacun des essais, aux durées mentionnées :

	Durée			
	1 seconde	1 minute	3 minutes	12 minutes
<b>Témoin</b>	50	39	16	5
<b>Invention</b>	29	8	5	3

10 Une formulation comprenant 1 % de Rhodorsil® 481, sans solvant, est trouble et n'est pas stable au stockage.

Une formulation comprenant 1 % de Phytorob® 810.01, sans Rhodorsil® 481, est limpide, stable au stockage. Par contre, le niveau de démoussage est beaucoup moins élevé que celui atteint avec le mélange selon l'invention.

## REVENDICATIONS

1. Utilisation dans une formulation aqueuse, d'un mélange comprenant au moins un solvant et au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux ; le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99,95/0,05 et 90/10 ; ledit solvant étant choisi parmi ceux pour lesquels dans tout ou partie de la gamme de rapport pondéral précité, le mélange est homogène et parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène.
2. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi :
  - les esters d'acides mono- ou di- carboxyliques saturés ou non, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 15 atomes de carbone, comprenant éventuellement un groupement alcoxy, de préférence méthoxy, ou hydroxyle, et de monoalcool ou de polyol, saturé ou non, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 13 atomes de carbone ;
  - les mono-, di- et/ou tri- ester phosphates pour lesquels le ou les radicaux, identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, portant 2 à 12 atomes de carbone ;
  - les cétones pour lesquelles les radicaux, identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, comprenant 1 à 5 atomes de carbone ;
  - les dérivés hétérocycliques comprenant au moins un azote et/ou au moins un oxygène et/ou au moins un soufre ;
  - les mono- ou poly-éthers de polyalcools ; seuls ou en mélange.
3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la substance est choisie parmi les substances silicones comprenant des motifs de formules :
 
$$R'_{3-a}R_aSiO_{1/2} \quad \text{et} \quad R_2SiO_{2/2}$$
 formules où
  - a est un entier de 0 à 3
  - les radicaux R sont identiques ou différents et représentent
    - . un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
    - . un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
    - . un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;

- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent
    - . un groupe OH ;
    - . un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
    - . un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
    - 5 . un groupe acyloxy contenant de 1 à 13 atomes de carbone ;
    - . un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
    - . un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N ;
- de préférence au moins 80 % des radicaux R représentant un groupe méthyle.
- 10
4. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la substance silicone comprend au moins une charge.
- 15
5. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la proportion pondérale substance silicone / charge varie de 2 à 15, de préférence de 2 à 10.
6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la substance silicone comprend au moins un tensioactif, de préférence non ionique.
- 20
7. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en tensioactif est de 5 à 10 % en poids par rapport au poids de la substance silicone et le cas échéant de charge.
- 25
8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la substance est choisie parmi les acides perfluoroalkyl phosphoniques, les acides perfluoroalkyl phosphiniques, les acides perfluoroalkyl phosphoriques, ou leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium.
- 30
9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral solvant / substance est compris entre 99,8/0,2 et 98/2.
10. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la formulation aqueuse comprend 0,01 à 5 % en poids de mélange, de préférence 0,1 à 2 % en poids de la formulation aqueuse.
- 35
11. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées à être utilisées dans le domaine de l'exploitation de gisement pétroliers ou de gaz.

12. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées à être utilisées dans l'industrie papetière.
- 5 13. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées à être utilisées dans le domaine de la déformation ou la transformation de métaux.
- 10 14. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées à être utilisées dans le domaine du nettoyage et/ou décapage de surfaces.
- 15 15. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées à être utilisées dans le domaine des peintures à base aqueuse, des revêtements, des laminés, des adhésifs.
- 20 16. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées à être utilisées dans le domaine des matériaux de construction.
- 25 17. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les formulations aqueuses sont destinées au traitement des plantes.
- 30 18. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les formulations aqueuses au moins une matière active phytosanitaire choisie parmi les aminophosphates et les aminophosphonates, sous forme de sels organiques ou inorganiques, de préférence choisie parmi le glyphosate, le sulfosate, le glufosinate, sous forme de sels organiques ou inorganiques.
- 35 19. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée la concentration en matière active phytosanitaire dans la formulation est inférieure ou égale à 540 g/l, exprimée par rapport à la matière active non salifiée, plus particulièrement comprise entre 100 et 540 g/l, de préférence entre 100 et 500 g/l.
20. Utilisation selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisée en ce que la formulation comprend au moins un activateur biologique de la matière active phytosanitaire.



21. Formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids d'un mélange comprenant au moins un solvant et au moins une substance ayant des propriétés antimousse en milieu aqueux ; le rapport pondéral solvant / substance étant compris entre 99,95/0,05 et 90/10 ; ledit solvant étant choisi parmi ceux pour lesquels dans tout
- 5 ou partie de la gamme de rapport pondéral précité, le mélange est homogène et parmi ceux pour lesquels la formulation aqueuse comprenant de 0,01 à 5 % en poids de mélange, est homogène.